

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-314029

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 0 1 F 17/42		B 0 1 F 17/42
17/38		17/38
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 M 5/00		C 0 9 D 11/00
C 0 9 D 11/00		C 0 8 G 65/28

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-123761	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
(22) 出願日	平成10年(1998) 5 月 6 日	(72) 発明者	矢竹 正弘 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 界面活性剤およびインクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【課題】 再生紙に対しても滲みが少ない印字が可能なインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 下記一般式で表される界面活性剤。



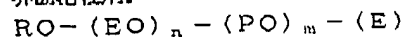
前記一般式中、Rは、アルキル基およびアルキルフェニル基のうち1つ以上、(EO)_nは、エチレンオキシドの繰り返しを示しnは平均で4～10、(PO)_mは、プロピレンオキシドの繰り返しを示しmは平均で1～3、(E)は、硼酸基、硼酸塩、磷酸基および磷酸塩のうち1つ以上を示す。尚、(E)はモノ、ジまたはトリエステルの1種以上になる単独または混合物また、前記一般式における(PO)_mと(EO)_nは1分子中に存在することを示していて、順序は問わない。

(2)

特開平11-314029

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で表されることを特徴とする界面活性剤。



前記一般式中、Rは、アルキル基およびアルキルフェニル基のうち1つ以上、 $(EO)_n$ は、エチレンオキシドの繰返しを示しnは平均で4~10、 $(PO)_m$ は、プロピレンオキシドの繰返しを示しmは平均で1~3、 (E) は、硼酸基、硼酸塩、燐酸基および燐酸塩のうち1つ以上を示す。尚、 (E) はモノ、ジまたはトリエステルの1種以上になる単独または混合物また、前記一般式における $(PO)_m$ と $(EO)_n$ は1分子中に存在することを示していて、順序は問わない。

【請求項2】 少なくとも水溶性色材、および水を含むインクジェット記録用インクにおいて、

2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン-3、6-ジオールおよび請求項1記載の水溶性界面活性剤を含み、前記2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン-3、6-ジオールおよび前記水溶性界面活性剤の比が0.5~2であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項3】 前記2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン-3、6-ジオールの添加量が0.5~2.5重量%である請求項2記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 前記インクジェット記録用インクにグリコールエーテルを5~20重量%含むことを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用インク。

【請求項5】 前記グリコールエーテルが(ジ、トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(モノ、ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、(ジ、トリ)エチレングリコールモノ(ペンチル、ヘキシル)エーテル、プロピレングリコール(モノ、ジ)エチレングリコールモノ(ブチル、ペンチル、ヘキシル)エーテル、エチレングリコール(モノ、ジ)プロピレングリコールモノ(ブチル、ペンチル、ヘキシル)エーテルから選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用インク。

【請求項6】 前記水溶性界面活性剤のHLBが8以上であるものを1種以上含むことを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用インク。

【請求項7】 前記グリコールエーテルが低水溶性の(モノ、ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、(ジ、トリ)エチレングリコールモノ(ペンチル、ヘキシル)エーテル、プロピレングリコール(モノ、ジ)エチレングリコールモノ(ブチル、ペンチル、ヘキシル)エーテル、エチレングリコール(モノ、ジ)プロ

ピレングリコールモノ(ブチル、ペンチル、ヘキシル)エーテルから選ばれた1種以上であるときは同時に(ジ、トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを含むことを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録用インク。

【請求項8】 電圧素子の応答による機構のインクジェットヘッドを備えたインクジェット記録装置に用いる請求項2記載のインクジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は普通紙、再生紙あるいはコート紙に対して高い印字品質が得られるインクジェット記録用インクに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電圧素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させて、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】このようなインクジェット記録に用いられるインクには、印字の乾燥性がよいことや印字のにじみがないこと、すべての被記録体表面に均一に印字できること、多色の場合色が混じり合わないことなどの特性が要求されている。ここで、特に問題になるのは被記録体として紙を用いた場合その浸透性の違う繊維によるにじみの発生が生じやすいということである。

【0004】従来のインクジェット記録用インクでは特公平2-2907号公報のように湿潤剤としてグリコールエーテルを用いたり、特公平1-15542号公報のように水溶性有機溶剤、あるいは特公平2-3837号公報のように染料溶解促進剤として用いられた例が多かった。

【0005】また、浸透性を向上させるため、米国特許第5156675号明細書のようにジエチレングリコールモノブチルエーテルを添加したり、米国特許第5183502号明細書や特開昭56-5871号公報のようにアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール465(エアプロダクツ社製)を添加したり、あるいは米国特許第5196056号明細書のようにジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール465の両方を添加することなどが検討されている。ジエチレングリコールモノブチルエーテルはブチルカルビトールと呼ばれ、例えば米国特許第3291580号明細書に記載されている。あるいは米国特許第2083372号明細書ではジエチレングリコールのエーテ

(3)

特開平11-314029

ル類をインクに用いることなどが検討されている。そして、水溶性の低いグリコールエーテルを用いた例では特開平3-14811号公報のようにジエチレングリコールモノヘキシルエーテル等を0.1〜5重量%添加した例などもある。

【0006】さらに、顔料を用いた例としては多くは主に浸透性を抑えて紙の表面でのインクのぬれを抑えて印字品質を確保する検討がなされ、実用化されている。あるいはグリコールエーテルと顔料との組み合わせは特開昭56-147861号公報のように顔料にトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた例がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の技術ではインクの紙に対する浸透性が不十分な場合が多く、紙の表面でぬれを抑える方法では普通紙特に多用される再生紙に対しては滲んでしまい、印字の乾燥に時間がかかるため連続印字したときに、印字した紙上のインクが乾きにくいとすぐには重ねることができないという課題を有していた。また、再生紙は様々な紙の成分が混じっていて、その浸透速度が異なるものの集合体であるため、それらの浸透速度の差によってにじみが生じやすい。それににじみを低減するため、一般的に紙を加熱する方式などが検討されている。しかし、印字するときに紙その他の被印字物を加熱すると、装置中の加熱部の所定温度までの立ち上げるのに時間がかかったり、装置本体の消費電力が大きくなったり、あるいは紙その他の被印字物に悪影響を与えたりするという課題がある。

【0008】そして、顔料を用いたインクでは被記録媒体として通常のサイズ剤を有する紙等に印字する場合、そのインクにある程度浸透性を付与しないと顔料が紙等の表面に残り、擦過性が悪くなるという課題もある。しかし、浸透性が中途半端であると、均一な印字を行なうためには紙種が制限されたり、印字画像の低下を引き起こしやすい。

【0009】そこで本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、浸透性が非常に速く、普通紙特に近年多用される再生紙に対して、特に加熱手段を設けなくてもほとんど滲まない印字が可能であり、泡立ちを押さえ作業性を向上させるための界面活性剤であり、そしてそれを用いるインクジェット記録用インク提供するところにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の界面活性剤は下記一般式で表されることを特徴とする。

【0011】 $RO-(EO)_n-(PO)_m-(E)$
前記一般式中、Rは、アルキル基およびアルキルフェニル基のうち1つ以上、 $(EO)_n$ は、エチレンオキシドの繰り返しを示しnは平均で4〜10、 $(PO)_m$ は、プロピレンオキシドの繰り返しを示しmは平均で1〜3、 (E) は、硼酸基、硼酸塩、燐酸基および燐酸塩の

うち1つ以上を示す。

【0012】尚、 (E) はモノ、ジまたはトリエステル1種以上になる単独または混合物また、前記一般式における $(PO)_m$ と $(EO)_n$ は1分子中に存在することを示して、順序は問わない。

【0013】また、本発明のインクジェット記録用インクは少くとも水溶性色材、および水を含有するインクジェット記録用インクに2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールおよび前記一般式に記載の水溶性界面活性剤を含み、該2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールおよび水溶性界面活性剤の比が0.5〜2であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、インクジェット記録に用いられるインクは、印字の乾燥性がよいことや印字のにじみがないこと、すべての被記録体表面に均一に印字できること、インクとして泡立ちによる作業性の悪さやドット抜けなどを起こさないことなどの特性が要求されていること、特に本発明は被記録体として紙を用いた場合について注目して、鋭意検討した結果によるものである。

【0015】本発明では界面活性剤が下記一般式で現されることを特徴とするが、

$RO-(EO)_n-(PO)_m-(E)$

前記一般式中、Rは、アルキル基およびアルキルフェニル基のうち1つ以上、 $(EO)_n$ は、エチレンオキシドの繰り返しを示しnは平均で4〜10、 $(PO)_m$ は、プロピレンオキシドの繰り返しを示しmは平均で1〜3、 (E) は、硼酸基、硼酸塩、燐酸基および燐酸塩のうち1つ以上を示す。

【0016】尚、 (E) はモノ、ジまたはトリエステル1種以上になる単独または混合物また、前記一般式における $(PO)_m$ と $(EO)_n$ は1分子中に存在することを示して、順序は問わない。

【0017】この界面活性剤は2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールと組み合わせると泡立ち性が少なく、インクジェット記録用に用いたときに泡の影響による作業性の悪さや、インクヘッド中に泡が発生して印字乱れを生じさせることの低減に役立つ。また、2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールを均一に溶解させ、インクジェット記録用として安定的の高いものとなる。すなわち、2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールによるインクジェッ

(4)

特開平11-314029

ト記録用インクにしたときのにじみの低減と作業性の観点からこの組み合わせがよい。

【0018】また、本発明では少なくとも水溶性色材、および水を含有するインクジェット記録用インクに2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールおよび水溶性界面活性剤を含むが、その2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールは水への溶解性は低いのでそれらを溶解させる水溶性界面活性剤が必要になるがその例として上記一般式の物質が好ましい。そしてそれらのインクジェット記録用インク中での比が0.5〜2がよい。0.5未満では、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールの溶解性が低いため分離してしまう。2より多くてもそれ以上の添加では効果が頭打ちであり、水溶性の高い界面活性剤の影響により泡立ちやすかったり粘度が上昇しすぎるという課題がある。

【0019】また、前述の水溶性界面活性剤のHLBが8以上であるものを1種以上含む必要がある。HLBが8未満のものだけであると水溶性が低くなって本発明になるインクジェット記録用インクの他の成分と分離しやすく、2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールのインクへの溶解性が不十分になる。

【0020】また、本発明になるインクにはさらに浸透性を制御するため、あるいは本発明で用いるとよいとする成分の水溶性を向上させるために、非イオン系界面活性剤、非イオン性アニオン界面活性剤および両性界面活性剤から選ばれた1種以上を用いて溶解度を向上させること、他の種類のグリコールエーテル有機溶剤類を添加することができる。

【0021】添加する界面活性剤は本実施例に示すインクの他の成分と相溶性のよい界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。

【0022】非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエ

ーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤などがある。これらの、水溶性界面活性剤の添加量は3重量%以下であることが必要になる。3重量%を超えると泡立ちやすくなったり、インクが増粘してしまったり、インクジェットヘッドのノズル前面に付着して印字みだれを生じやすくなってしまう等の問題が生じやすい。

【0023】また、本発明になるインクジェット記録用インクにグリコールエーテルを5〜20重量%含むことがよい。5重量%未満では前述の、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールが他のインクの成分と高温で分離しやすくなり、20重量%を超えるとインクの粘度が上昇してインクジェット用としては使用しにくい。

【0024】本発明では前述のグリコールエーテルが(ジ、トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、(モノ、ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、(ジ、トリ)エチレングリコールモノ(ペンチル、ヘキシル)エーテル、プロピレングリコール(モノ、ジ)エチレングリコールモノ(ブチル、ペンチル、ヘキシル)エーテル、エチレングリコール(モノ、ジ)プロピレングリコールモノ(ブチル、ペンチル、ヘキシル)エーテルから選ばれた1種以上であることが好ましい。これらのグリコールエーテルを用いることによって印字品質が大幅に向上する。

【0025】しかし、本発明で用いるグリコールエーテルが低水溶性グリコールエーテルである(モノ、ジ)プロピレングリコールモノブチルエーテル、(ジ、トリ)エチレングリコールモノ(ペンチル、ヘキシル)エーテル、プロピレングリコール(モノ、ジ)エチレングリコールモノ(ブチル、ペンチル、ヘキシル)エーテル、エチレングリコール(モノ、ジ)プロピレングリコールモノ(ブチル、ペンチル、ヘキシル)エーテルから選ばれた1種以上を用いることによって、再生紙などの紙への浸透性が向上してにじみが低減されるが、水溶性が低いので多量にインク中に含ませることができず、添加量が多いと常温で相分離してしまう。そこで、高水溶性のグリコールエーテルや有機溶剤を同時に含ませることで、その低水溶性グリコールエーテルの添加量を増やすことができるが、特に、同時に(ジ、トリ)エチレングリコールモノブチルエーテルを含有することによって印字品質をさらに向上させることができる。

(5)

特開平11-314029

【0026】そしてそれらの添加量は5~20重量%が好ましい。5重量%未満では印字品質の向上の程度が低く、20重量%を越えるとインクの粘度が上昇しすぎてインクジェット用としては使用しにくくなるので20重量%以下が好ましい。従って、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよび/またはトリエチレングリコールモノブチルエーテルと前述の低水溶性グリコールエーテル類の組み合わせで印字品質の向上が可能になるということを示している。

【0027】また、本発明ではインクのノズル前面で乾燥を抑えるために水溶性のあるグリコール類を添加することが好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどがある。

【0028】また、本発明においてはノズル前面でインクが乾燥して詰まることを抑制するために、多くの種類の糖類を用いることもできる。単糖類および多糖類があり、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。そしてその添加量は0.05%以上で20%以下がよい。0.05%未満ではインクがヘッドの先端で乾燥して詰まる目詰まり現象を回復させる効果は少なく、20%を越えるとインクの粘度が上昇して適切な印字ができなくなる。一般的な糖類である単糖類および多糖類のグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等のより好ましい添加量は3~10%である。アルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類はインクにしたときの粘度が高くなり過ぎない程度の添加量にする必要がある。

【0029】また、その成分として、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、炭素吸収剤、ノズルの目詰まり防止剤等の添加剤は適宜用いることができる。

【0030】例えば防腐剤・防かび剤として安息香酸ナトリウム、ベンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1、2-ジベ

ンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルC R1、プロキセルBDN、プロキセルGX1、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などを添加してもよい。

【0031】前述のインクジェット記録用インクの5~45℃での表面張力が20~40mN/mであることが好ましい。5~45℃はプリンターの実使用温度であり、表面張力が20mN/m未満ではポリテトラフルオロエチレンとニッケルの共析メッキによってメッキして熱処理を行なった親水層をインクジェットヘッドのノズル前面に形成してもインクで濡れて印字乱れが生じやすい。また、40mN/mを越えると被記録体として紙を用いる場合の印字品質の向上が少なく印字乱れを生じやすい。

【0032】そして、本発明のインクジェット記録用インクの5~45℃での粘度が2~10mPa・sであることが好ましい。2mPa・s未満ではインクが安定して飛行しにくくなりその結果として印字乱れを生じやすくなり、色材の添加量やその他の添加剤の添加量が制限されるので印字の濃度を向上させることができなくなる。10mPa・sを越えるとインクの吐出に多くのエネルギーが必要となり、印字が安定してできなくなる。

【0033】また、本発明ではインクジェット記録用インクを電圧素子の応答による機構のインクジェットヘッドを用いたインクジェット記録装置に用いることが好ましい。本発明で用いるとよいとするインクジェット記録用インクの各成分が熱によって変化して安定的に印字できなくなるので加熱手段を用いない電圧素子の応答による機構を用いることが好ましい。特に、色材として顔料を用いる場合は同時に高分子微粒子を用いると指触性が向上するので用いることが好ましいが、この高分子微粒子などは熱によって化学変化をしやすいため電圧素子による応答を利用したもののがよい。

【0034】

【実施例】次に具体的な実施の形態について説明する。

【0035】本発明において示す水溶性の色材は染料を用いる場合と顔料を用いる場合および染料と顔料を用いる場合について述べる。

【0036】下表における水溶性顔料1~4は粒径10~300nmで分散度10以下のカーボンブラックの表面を酸化による分散処理して末端がカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基などがある構造のものになる。（）中にそれぞれの平均粒径をnm単位で示す。高分子微粒子はアクリル酸系のエマルジョンを用いる。水溶性染料1、水溶性染料2は以下に示す構造、水溶性染料3はC. I. ダイレクトブルー86、水溶性染料4はC. I. アシッドレッド52である。

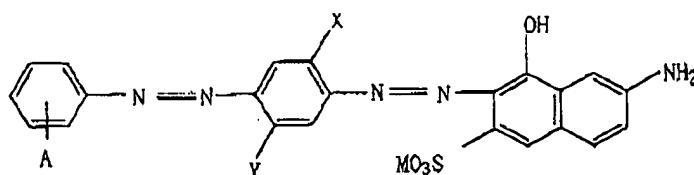
【0037】水溶性染料1

【0038】

【化1】

(6)

特開平11-314029



A: POOM, COOM

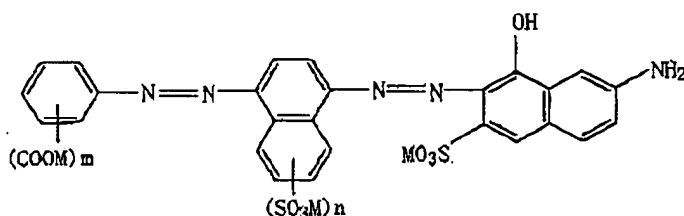
X, Y: アルコキシ基あるいはアルキル基

M: アルカリ金属、H、NH₄あるいは有機アミン

【0039】水溶性染料2

【化2】

【0040】

M: アルカリ金属、H、NH₄あるいは有機アミン

m: 1または2

n: 0または1

【0041】2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオール (TDD) および/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオール (DO D)、界面活性剤Aはポリエチレングリコール (n=12: 平均値以下同じ) ポリアロピレングリコール (m=2: 平均値以下同じ) モノアルキルエーテルの燐酸塩 (アルキル基は炭素数8~30の混合物)、界面活性剤Bはポリエチレングリコール (n=10) ポリアロピレングリコール (m=3) モノオクチルエーテルの1燐酸塩および2燐酸塩の混合物で、界面活性剤Cはポリエチレングリコール (n=8) ポリアロピレングリコール (m=1) ノニルフェニルエーテルの2燐酸塩、界面活性剤Dはポリエチレングリコール (n=15) ポリアロピレングリコール (m=2.5) ノニルフェニルエーテルの2燐酸塩、界面活性剤Eはポリエチレングリコール (n=6) ポリアロピレングリコール (m=1) オクチルフェニルエーテル、界面活性剤Fはポリエチレングリコール (n=5) ポリアロピレングリコール (m=1.5) ノニルフェニルエーテルである。

【0042】これらの界面活性剤A~Fを作成するための方法を示す。

【0043】高級アルコール例えばラウリルアルコール1モル (186g) にアルカリ触媒として例えば水酸化ナトリウムを1g加えて150℃~180℃例えば170℃に加熱して攪拌しながらエチレンオキシドをこの液中に吹き込ませながら反応させる。化学量論的に付加モ

ル数を計算してある程度反応が進行して所望の付加量が達成されたら冷却してアルカリを中和する。こうしてこの場合はポリエチレングリコールラウリルエーテルを作成される。このポリエチレングリコールラウリルエーテルを用いてアルカリ触媒の水酸化ナトリウムを1g加えて例えば170℃に加熱して今度はプロピレンオキシドを吹き込んで反応させる。これも化学量論的に計算して所望の付加量が達成されたら冷却してアルカリを中和してポリエチレングリコールポリアロピレングリコールラウリルエーテルを作成される。

【0044】ここで高級アルコールには最初にエチレンオキシドを付加し、次にプロピレンオキシドを付加する例であるが順序は逆でもよいし、ランダムな付加になってもよい。さらに、無水燐酸で処理を行なって燐酸エステル塩を作成する。こうしてできた燐酸エステルを中和して塩の形で用いることもできるし、無水燐酸で処理した燐酸エステルまたは燐酸エステル塩でもよい。ラウリルアルコールを用いた例を示したが、オレイルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコールなどの高級アルコールの他にアルキルフェノール例えばオクチルフェニル、ノニルフェニルなどを用いることができる。さらにアルコール類の他に酸アミド、アミンあるいはカルボン酸を用いることができる。

【0045】

実施例1

水溶性染料1 (105)

添加量 (重量%)

5.0

(7)

特開平11-314029

PGmBE	1.0
PGEGmBE	3.0
DEGmHE	3.0
DEGmBE	8.0
TDD	1.0
界面活性剤A	1.0
高分子微粒子	3.0
グリセリン	6.0
1, 5-ペンタンジオール	5.0
サーフィノールTG	0.3
トリエタノールアミン	0.8
イオン交換水	残量
実施例2	
水溶性顔料2(85)	4.5
DPGmBE	2.0
PGEGmHE	1.0
EGPGmBE	1.0
TEGmBE	7.0
TDD	0.5
DOD	0.5
界面活性剤B	1.2
高分子微粒子	3.0
ジプロピレングリコール	5.0
サーフィノール465	1.2
モノエタノールアミン	0.9
水酸化リチウム	0.1
イオン交換水	残量
実施例3	
水溶性顔料3(90)	5.5
EGDPGmHE	1.0
PGDEGmPeE	1.0
TEGmBE	8.0
DOD	2.0
界面活性剤C	1.0
高分子微粒子	10.0
ジエチレングリコール	7.0
チオジグリコール	3.5
1, 6-ヘキサジオール	5.0
サーフィノール440	0.3
ジエタノールアミン	0.2
トリエタノールアミン	0.4
水酸化カリウム	0.1
イオン交換水	残量
実施例4	
水溶性顔料4(80)	5.0
水溶性染料1	1.0
EGPGmHE	2.0
TEGmHE	4.0
DEGmBE	8.0
TDD	1.0

界面活性剤C	1.0
界面活性剤E	1.0
高分子微粒子	1.0
エチレングリコール	3.0
トリエチレングリコール	3.0
1, 5-ペンタンジオール	2.0
サーフィノール82	0.2
安息香酸ナトリウム	0.1
トリプロパノールアミン	0.3
ジプロパノールアミン	0.1
水酸化カルシウム	0.1
イオン交換水	残量
尚、水溶性染料1はAがCOOK、XとYがメチル基、Mがカリウムである。	
【0046】実施例5	
水溶性顔料1(105)	3.0
水溶性染料1	1.0
EGDPGmPeE	2.0
EGPGmPeE	1.0
EGDPGmBE	2.0
DEGmBE	10.0
DOD	0.5
界面活性剤B	0.5
界面活性剤F	0.5
高分子微粒子	1.0
PEG400	4.0
プロピレングリコール	6.0
サーフィノール485	0.3
サーフィノール465	0.5
モノプロパノールアミン	0.9
モノメチルエタノールアミン	0.1
アンモニア	0.3
水酸化マグネシウム	0.2
イオン交換水	残量
尚、水溶性染料1はAがCOONa、XとYがメチル基、Mがナトリウムである。	
【0047】実施例6	
水溶性染料2	5.0
TEGmPeE	2.0
PGEGmPeE	2.5
EGDPGmPE	1.5
TEGmBE	6.0
DEGmBE	4.0
TDD	0.8
界面活性剤A	0.8
界面活性剤F	0.5
プロパンジオール	5.0
プロピレングリコール	3.0
チオジグリコール	2.0
1, 5-ペンタンジオール	5.0

(8)

特開平11-314029

サーフィノール104	0.3
ササーフィノール465	0.5
ジメチルエタノールアミン	0.5
水酸化アルミニウム	0.1
イオン交換水	残量
尚、水溶性染料2はmが1、nが1、Mがカリウムである。	

【0048】実施例7

水溶性染料3	5.0
PGDEGmBE	2.0
PGDEGmHE	3.0
DEGmBE	8.0
TDD	0.5
DOD	0.5
界面活性剤A	0.7
界面活性剤F	0.3
1、4-ブタンジオール	5.0
テトラプロピレングリコール	3.0
テトラエチレングリコール	2.5
トリメチロールプロパン	5.0
ジメチルエタノールアミン	1.0
テトラメチルアンモニウム	0.5
水酸化ナトリウム	0.1
サーフィノール465	1.0
トリエタノールアミン	0.5
イオン交換水	残量

実施例8

水溶性染料4	5.5
PGDEGmBE	6.0
DEGmBE	9.0
TDD	1.0
界面活性剤D	0.5
界面活性剤E	0.3
界面活性剤F	0.3
グリセリン	5.0
ジエチレングリコール	5.0
トリプロピレングリコール	5.0
サーフィノール465	1.0
トリエタノールアミン	0.9
水酸化カリウム	0.1
イオン交換水	残量

比較例に用いたインクの組成は以下になる。比較例で示す顔料はランダム共重合型スチレンアクリル酸系分散剤を用いて分散させたカーボンブラックを用いた。顔料の平均粒径をnm単位で()中に示す。

【0049】比較例1

水溶性顔料9(90)	5.0
グリセリン	10.0
分散剤	3.0
非イオン系界面活性剤	1.0

イオン交換水	残量
比較例2	
水溶性染料(フードブラック2)	5.5
DEGmME	7.0
ジエチレングリコール	10.0
2-ピロリドン	5.0
イオン交換水	残量

比較例3

水溶性顔料11(110)	5.5
水溶性染料(フードブラック2)	2.5
ジエチレングリコール	10.0
非イオン系界面活性剤	1.0
イオン交換水	残量

尚、前述の記号は以下の物質を示す。

【0050】PGmBE：プロピレングリコールモノブチルエーテル

DPGmBE：ジプロピレングリコールモノブチルエーテル

DEGmHE：ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル

TEGmPEE：トリエチレングリコールモノベンチルエーテル

TEGmHE：トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル

PGEQmBE：プロピレングリコールエチレングリコールモノブチルエーテル

PGDEGmBE：プロピレングリコールジエチレングリコールモノブチルエーテル

PGEQmPEE：プロピレングリコールエチレングリコールモノベンチルエーテル

PGDEGmPEE：プロピレングリコールジエチレングリコールモノベンチルエーテル

PGEQmHE：プロピレングリコールエチレングリコールモノヘキシルエーテル

PGDEGmHE：プロピレングリコールジエチレングリコールモノヘキシルエーテル

EGPGmBE：エチレングリコールプロピレングリコールモノブチルエーテル

EGDPGmBE：エチレングリコールジプロピレングリコールモノブチルエーテル

EGPGmPEE：エチレングリコールプロピレングリコールモノベンチルエーテル

EGDPGmPEE：エチレングリコールジプロピレングリコールモノベンチルエーテル

EGPGmHE：エチレングリコールプロピレングリコールモノヘキシルエーテル

EGDPGmHE：エチレングリコールジプロピレングリコールモノヘキシルエーテル

DEQmBE：ジエチレングリコールモノブチルエーテル

(9)

特開平11-314029

TEGmBE: トリエチレングリコールモノブチルエーテル

また、本発明で用いた高分子微粒子は以下の方法によって作成した。

【0051】反応容器に滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備え、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら酸素雰囲気70℃で、重合開始剤の過硫酸カリを0.2部を添加しておく。イオン交換水7部にラウリル硫酸カリを0.05部、スチレン5部、テトラヒドロフルフリルアクリレート6部、ブチルメタクリレート5部およびモードデシルメルカプタン0.02を入れたモノマー溶液を、70℃に滴下して反応させて1次物質を作成する。その1次物質に、過硫酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交

換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、スチレン30部、ブチルメタクリレート15部、ブチルアクリレート16部、アクリル酸2部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート1部、モードデシルメルカプタン0.5部よりなる反応液を70℃で攪拌しながら添加して重合反応させた後、アンモニアで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過した高分子微粒子水溶液を作成した。

【0052】表1に印字の評価結果として文字を印字したときのにじみの評価結果を示す。表1中Aは極めてよい、Bはよい、Cは悪い、Dは極めて悪いということを示す。

【0053】

【表1】

印字品質評価結果

	実 施 例								比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
Conqueror	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
Favorit	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D
Mode Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Rapid Copy	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
EPSON EPP	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	D
Xerox P	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Xerox 4024	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Xerox 10	A	A	A	A	A	A	A	A	B	D	D
Neenha Bond	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D
Ricopy 6200	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D
Yamayuri	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D
Xerox R	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D	D

【0054】表1の結果から明らかなように比較例で用いるようなインクは印字品質が悪く、本発明で用いるインクジェット記録用インクを用いると印字品質が良好なことが分かる。

【0055】尚、これらの印字評価の測定はインクジェットプリンターMJ-930C(商品名:セイコーエプソン株式会社製)を用いることによって行なった。これらの評価に用いた紙は、ヨーロッパ、アメリカおよび日本の市販されている普通の紙でConqueror紙、Favorit紙、Mode Copy紙、Rapid Copy紙、EPSON EPP紙、Xerox 4024紙、Xerox 10紙、Neenha Bond紙、Ricopy 6200紙、やまゆり紙、Xerox R紙である。

【0056】尚、実施例中の残量の水の中にはインクの腐食防止のためゼネカ社(英国)のブロキセルXL-2を0.1から1%、インクジェットヘッド部材の金属部分のインク接触部分の腐食防止のためベンゾトリアゾールを0.001から0.05%、インク中の金属塩の析

出による悪影響を排除するためエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を0.05~3%添加した。

【0057】本発明ではインクジェット記録装置のノズルの先端が挽水構造になっているものを用いる。これはノズルの先端にインクが固着しにくくするためである。本実施例ではノズルの先端がステンレス材で形成され、その上にポリテトラフルオロエチレンとニッケルの共析メッキによってメッキして熱処理を行なった挽水層を形成したものを用いた。この場合、ニッケルに限らず耐酸化性の強い、クロム、チタン、金、白金、銀、イリジウムなどの共析メッキでもよい。

【0058】本発明になるインクジェット記録用インクはぬれ性が高いので、ノズル前面が通常のスチレンスやその他の金属面等では、このぬれ性によって従来のインクジェット記録用インクより印字するときに乱れを生じやすかった。そこで、通常の水溶性の色材と界面活性剤を用いたインク印字試験したところ、ノズル先端にインクが固着して100ページ程度から印字の乱れを生じてしまったが、本発明になるインクジェット記録用インク

(10)

特開平11-314029

では固着は少なく20000ページ以上の連続印字が可能であった。すなわち、本発明による上記一般式に示す界面活性剤と2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールの組み合わせであって、その2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールとの比が0.5~2であることによって、印字品質が向上し、連続印字安定性が確保されると同時にインクの泡の発生が押さえられるので作業性に優れる。

【0059】そして、本発明のように色料等の固形物の量が比較的多くグリコールエーテルを用いたインクでは、長い時間吐出ししないノズルはノズル前面でインクが乾燥して増粘するため、印字が乱れる現象がでやすい。しかし、インクがノズルの前面で吐出ししない程度に微動させることによって、インクが攪拌されてインクの吐出を安定的に行うことができた。これを行なうためには電圧素子によることが制御しやすかった。ノズル近傍を急速に加熱する方法は泡を発生させるため難しい。したがって、この機構を用いて本発明になるインクジェット記録用インクを用いることで、インク中の色料濃度を多くすることができ、色料が顔料である場合、高分子微粒子溶液等の泡立ちやすい物質を用いても色濃度を高くしてしかも安定的にインクを吐出することが可能となる。

【0060】そのインクジェット記録装置において微動を行なうためには本実施例に記載の色料の添加量が重量で3%以上で15%以下である必要がある。添加量が少ない場合はこのような機構は必要でない場合が多く、顔料の添加量が多い場合はそれ以上色濃度は増加しにくいという意味がなく、インク中に色料以外の溶剤等が多い場合は粘度が高くなりすぎたり浸透性が頭打ちになって印字品質のそれ以上の向上が見込めない。またその微動の効果があまりなくなりインクが遅れて吐出されやすくなる現象がでてしまう。したがって上述の範囲が好ましい。より好ましい添加量は両物質とも5%~10%である。また、この微動はインクが吐出されない部分を、インクが吐出されるときに行なわれるようになっている必要がある。しかし通常の界面活性剤を用いると浸透性があるものはこの微動で次第にノズル先端がぬれやすくなりこの微動の制御が難しくなる。浸透性がないものは泡立ちやすくなってしまったり印字品質が低下したりしてしまう。本発明になるインクジェット記録用インクは印字品質を良好にし、泡立ちが少なくノズルの先端もぬれにくいのでこの微動の制御が容易になる。

【0061】本発明においては色料が顔料である場合水溶性の高分子微粒子を添加する。その添加量は1重量%以上10重量%以下である。1重量%未満では耐擦性の向上の効果が少なく、10重量%を越えるとインクの粘度が上昇してインクジェット記録用インクとしては使用

しにくくなる。

【0062】また、本発明では色料として顔料を用いる場合は水溶性の高分子微粒子を添加する必要があるが、高分子微粒子溶液にはミセル形成剤として界面活性剤が使用され、この界面活性剤の影響で高分子微粒子溶液が泡立ちやすくなってしまふ。泡はウレタンフォームを用いた場合に完全に消失させることが難しくなり、印字のドットぬけの要因となりやすい。通常の界面活性剤を浸透剤として用いた場合は泡が多量に発生しドットぬけが頻繁に発生する。しかし、本発明のインクジェット記録用インクは泡立ちが少なく、ドットぬけの発生は非常に少ない。高分子微粒子を作成するためにミセル形成剤として上記一般式で作成される界面活性剤を用いてもよい。あるいは途中物質になるポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキル（フェニル）エーテルでもよい。

【0063】またアセチレングリコール系の界面活性剤である2、4、7、9-テトラメチル-5-デシン-4、7-ジオールおよび/または3、6-ジメチル-4-オクチン3、6-ジオールおよびそれらの変生物や同時に添加される水溶性の界面活性剤、その他の界面活性剤あるいはグリコールエーテル類を用いると、前述のインクジェット記録用インクを収容するインクカートリッジがポリウレタンフォームである場合これらの界面活性剤等の一部が吸着される。従って、それらの一部が前記ウレタンフォームに吸着される量を加味して添加することが本発明になるインクとウレタンフォームを用いるインクジェット記録装置に必要なことになる。

【0064】以上のように、本発明においては印字画像の紙等の被記録体に対するにじみが低減される高品質で実用性の高いインクジェット記録用インクを提供することができる。また、インクジェットヘッドの先端が親水構造で5℃~45℃において接触角を40°以上にするので連続印字しても印字が乱れることが殆どなく、インクが水溶性を確保して浸透性を確保しながら泡立ち性も抑えることができるので、インクカートリッジにポリウレタンフォームなどのフォーム構造を用いてインクを充填させても気泡の排除が容易になりドットぬけすることが少ないインクジェット記録装置を提供することができる。

【0065】尚、本発明はこれらの実施例に限定されずと考えるべきではなく、本発明の主旨を逸脱しない限り種々の変更は可能である。

【0066】

【発明の効果】以上述べたように本発明は従来不十分であった普通紙、特に再生紙に対してほとんど滲まない印字が可能なインクジェット記録用インクを提供し、連続印字可能でありインク泡立ち性が少ないためカートリッジにフォームを用いてもドットぬけすることが少ないインクジェット記録装置を提供するという効果を有する。

(11)

特開平11-314029

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸
// C08G 65/28

識別記号

FI
B41J 3/04

101Y